Die Glykoside der Wurzeln von *Gongronema taylorii* (SCHLTR. & RENDLE) BULLOCK.

Teildruck der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

KNUT ALFRED JAEGGI

aus Basel

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG
1967

Die Glykoside der Wurzeln von *Gongronema taylorii* (SCHLTR. & RENDLE) BULLOCK.

Teildruck der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

KNUT ALFRED JAEGGI

aus Basel

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG
1967

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

stand und im Herbst 1959 daselbst blühend gefunden und zur botanischen Bestimmung nach Kew gesandt hatte[3]). Im Brief des Direktors, Sir GEORGE TAYLOR, vom 27. Jan. 1960 berichtet Herr A. A. BULLOCK folgendes darüber:

"This is a most interesting plant. It was first described in 1896 by SCHLECHTER and RENDLE as *Marsdenia taylorii* from the Rabai Hills near Mombasa. SCHLECHTER himself, later, collected it in Mozambique but failed to recognize it. He described it as *Marsdenia cynanchoides* in 1905. The only other collection known to me was made in 1934 by SCHLIEBEN, in the coastal forest near Lindi, Tanganyika. N. E. BROWN remarked in the Flora of Tropical Africa that "this species is very distinct from all other African members of the genus...". The plant is included in my next number of Notes on African Asclepiadaceae as *Gongronema taylorii* (SCHLTR. & RENDLE) BULLOCK[4])."

Die richtige Bestimmung des Materials ist daher sichergestellt. Eine Standortaufnahme zeigt Fig. 1 und Früchte vgl. Fig. 2. Über chemische Untersuchungen von *Gongronema taylorii* ist uns nichts bekannt. Wir beschreiben hier eine orientierende Analyse; hierzu diente Probe a).

Fig. 1. *Gongronema taylorii* (SCHLECHTER & RENDLE) BULLOCK

Standortaufnahme I. B. POLE EVANS (entspr. Herbarstück 5718). «Perennial climber», Sabi Valley, Süd-Rhodesien, ca. 2000 Fuss über Meer, Teil des Strauches mit Blättern und Blüten, Herbst 1959.

2. Extraktion der Wurzeln und Vortrennung der Extrakte. – *2.1. Vorprüfungen*[5]) ergaben, dass das Material keine Alkaloide und keine Cardenolide enthielt, aber reichlich Glykoside, insbesondere solche mit 2-Desoxyzuckern.

[3]) Wir danken Herrn Dr. I. B. POLE EVANS, Umtali, Süd-Rhodesien, auch hier bestens für das Material und seine zusätzlichen Angaben.

[4]) Inzwischen erschienen [2].

2.2. Hauptversuch. 500 g Wurzeln wurden in der Schlagmühle zerkleinert, mit Wasser geweicht[6]) und anschliessend nach früherer Vorschrift [4] mit $Pb(OH)_2$-Reinigung extrahiert. Die Ausbeuten sind in Tab. 1 zusammengestellt, wo auch der Ausfall einiger Farbreaktionen angegeben ist.

Tabelle 1. *Ausbeuten an rohen Extrakten aus 500 g Wurzelpulver*[7])

Art des Extrakts	Menge		KEDDE-Reaktion [5][8])	$SbCl_3$-Reaktion [6][9])	Xanthydrol-Reaktion [7][10])
	in g	in %			
Pe-	1,16	0,23	–	n. u.	–
Chf (gereinigt)-[11])	28,78	5,75	–	blaugrün	+ +
Chf-Alk-(2:1)-	1,82	0,36	–	graubraun	±
Chf-Alk-(3:2)-	1,26	0,25	–	graurot	±

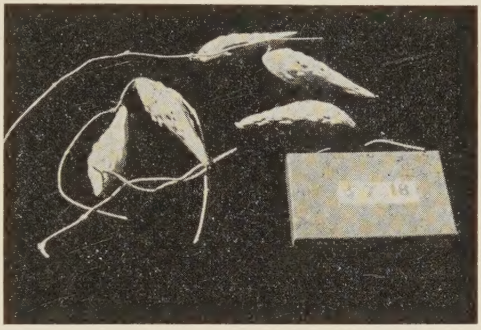


Fig. 2. *Gongronema taylorii* (SCHLECHTER & RENDLE) BULLOCK

Aufnahme I. B. POLE EVANS. Zweig mit reifen Früchten vom gleichen Ort, ca. Juli 1959.

Bisher wurde nur der Chf-Extrakt weiter untersucht, da er die Hauptmenge der Glykoside enthielt.

3. Untersuchung des Chloroformextrakts. – Mit einem Teil des Materials wurde zunächst versucht, die intakten Glykoside durch Chromatographie direkt zu trennen, was teilweise gelang. Die Hauptmenge des Glykosidgemisches wurde jedoch zuerst einer milden sauren Hydrolyse unterworfen mit anschliessender Untersuchung der Spaltprodukte (Zucker und Genine). Die letztgenannte Methode lieferte bessere Resultate.

3.1. Direkte Trennung der Glykoside. Eine Kontrolle im Papierchromatogramm (PC) war nicht möglich, da sich keine brauchbaren Systeme finden liessen; in allen Versuchen trat Schwanzbildung ein. Bessere Resultate gaben Dünnschichtchromatogramme (DC), vgl. Fig. 3. Abgegrenzte Flecke konnten aber auch hier erst nach prä-

[5]) Ausgeführt nach ABISCH & REICHSTEIN [3].

[6]) Ob hierbei fermentativer Abbau eintritt, wurde nicht geprüft.

[7]) Abkürzungen für Lösungsmittel usw. vgl. Einleitung zu Exper. Teil.

[8]) Hier als Tüpfelprobe auf Papier mit 1 mg Material ausgeführt. Dabei geben alle Butenolide blauviolette Flecke, Empfindlichkeit ca. 0,002 mg, bei Papierchromatogrammen ca. 0,005 mg.

[9]) Unspezifische Reaktion. Hier als Tüpfelprobe auf Papier ausgeführt mit ca. 0,5 mg. 2-Desoxyzucker geben dabei blaugraue Flecke, Sarcostin und seine Ester ebenfalls.

[10]) Ausführung in kleinem Glasrohr (Glührohr). Diese Reaktion ist zum Nachweis freier und gebundener 2-Desoxyzucker sehr geeignet.

[11]) Durch Verteilung zwischen Pe und 80-proz. Me von Fettresten usw. befreit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544303_0114

Stoffe ergab, wurde nach einer Vorprobe eine grössere Menge (10,2 g) Chf-Extrakt einer milden sauren Hydrolyse unterworfen. Unter den angewandten Bedingungen[19]) werden nur Glykoside von 2-Desoxyzuckern merklich gespalten. Über das Resultat orientiert Tabelle 3.

4. Untersuchung der Geningemische. – Wie sich erst später eindeutig zeigte, enthielten alle drei Geningemische noch Zucker, und zwar vorwiegend in Form der Methylglykoside **8** und **10** der Pachybiose, die bei der milden sauren Hydrolyse in 50-proz. Methanol entstanden und bei der anschliessenden Hydrolyse in rein wässeriger Säure [9] nicht vollständig gespalten worden waren[20]). Bei der Prüfung des Geningemisches mit Xanthydrol-Reagens zeigte dieses nur sehr schwache Rotfärbung und beim Test auf normale (2-Hydroxy-)Zucker nach FEIGL [10] zuerst Gelb-, dann Orangefärbung. Nach PC und DC enthielten die Geningemische I, II und III weitgehend dieselben Stoffe. Auf eine Trennung wurde verzichtet und zunächst noch eine alkalische Hydrolyse durchgeführt[21]).

4.1. Alkalische Hydrolyse der rohen Geningemische. Die in Tabelle 3 genannten Geningemische I, II und III wurden einzeln alkalisch hydrolysiert[22]). Die Aufarbei-

Tabelle 4. *Alkalische Hydrolyse der Geningemische I, II und III (von Tabelle 3)*

	Geningemisch I				Geningemisch II				Geningemisch III			
	Vor-versuch		Haupt-versuch		Vor-versuch		Haupt-versuch		Vor-versuch		Haupt-versuch	
	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%
Eingesetzte Menge	102		3534		101		1304		106		983	
Erhaltene Produkte: Neutralteile												
Chf-Ae-(1:3)	46	45,1	966	27,4	16	15,8	364	28,0	10	9,4	[23])	
Chf	10	9,7	284	8,0	54	53,5	460	35,5	7	6,6	,,	
Chf-Alk-(2:1)	17	16,7	1495	42,5	14	13,9	136	10,4	53	50,0	,,	
Chf-Alk-(3:2)	—	—	—	—	—	—	45	3,4	32	30,2	,,	
total	73	71,6	2745	77,9	84	83,2	1005	76,9	102	96,2	445	45,3
Säuren (Ae-lösl.)	30	29,4	690	19,5	14	13,9	141	10,6	8	7,5	202	20,5
Lactone	3	3	nicht gepr.		0,2	0,2	nicht gepr.		nicht geprüft			
Flüchtige wasserlösl. Säuren, ber. auf Essigsäure		0,4	,,	,,		0,2	,,	,,		0,9	nicht geprüft	

[19]) Halbstündiges Kochen mit 0,05N H_2SO_4 in 50-proz. Methanol und anschliessende Hydrolyse in rein wässeriger 0,05 N H_2SO_4 (1 Std. bei 60°) zur Spaltung entstandener Methylglykoside [9].

[20]) Diese Methylglykoside lassen sich aus Wasser bereits mit Chf relativ leicht und mit Chf-Alk-(2:1) sehr leicht ausschütteln. Sie sind daher von den ebenfalls wasserlöslichen Geninen durch solche Ausschüttelungen kaum zu trennen.

[21]) Dabei werden die zwei genannten Methylglykoside nicht verändert. Es zeigte sich aber später, dass bei der relativ schonend durchgeführten alkalischen Hydrolyse nicht alle Benzoylderivate völlig verseift worden waren.

[22]) 5-stündiges Kochen mit 16,5 Teilen einer Lösung von 5% KOH in Me unter N_2 [11].

[23]) Wegen starker Emulsionsbildung wurde hier direkt mit Chf-Alk-(3:2) ausgeschüttelt. Das so gewonnene Material (445 mg) enthielt aber vermutlich viel Ballaststoffe.

tung gab saure und neutrale Anteile, die Prüfung auf Lactone verlief negativ. In den verbliebenen wässerigen Phasen liessen sich keine merklichen Mengen flüchtiger und stark wasserlöslicher Säuren nachweisen.

4.1.1. Untersuchung der nach alkalischer Hydrolyse der Geningemische erhaltenen Neutralteile. Die erhaltenen Neutralteile liessen sich nunmehr nicht nur im DC (vgl. Fig. 4–5), sondern auch im PC (Fig. 6) untersuchen. Es wurden immer noch viele Flecke erhalten, von denen 12 am deutlichsten sichtbar waren, die mit den Buchstaben A_5, A_4, A_3, A_2, B, A_1, C, F, D, E, G und H bezeichnet wurden. Die aus den Geningemischen I, II und III erhaltenen Neutralteile zeigten bei solchen Prüfungen im wesentlichen dieselben Flecke, nur in unterschiedlicher Intensität, wobei das Material aus III relativ arm war und nicht weiter untersucht wurde. Die aus I erhal-

Tabelle 5. *Färbungen mit 84-proz. H_2SO_4 auf weisser Porzellantüpfelplatte*

Zeit in Minuten → Stoff	1–2	5–10	30–60	2–4 Std.	24 Std.
D = Tayloron	gelblich	bräunlich	bräunlich	bräunlich	graubraun
G = 5α-Dihydrosarcostin	eigelb	ocker	gelbbraun	braun	graubraun, Niederschlag

Fig. 3. Chf-Me-(9:1) 1 Std.

Fig. 4. Eg-Cy-(4:1) 30 min

Fig. 5. Mefo-Cy-(9:1) 45 min

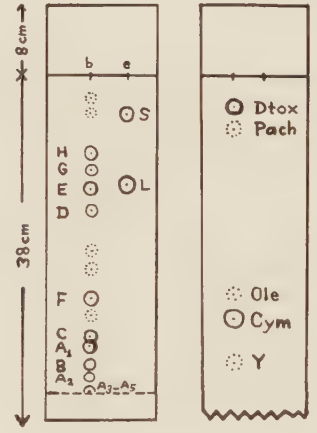


Fig. 6. Be-Mek-Cy-(1:1:1)/ W (35%) $2^1/_2$ Std.

Fig. 7. To-Mek-(1:1)/ W (35%) 15 Std.

Fig. 3–5 sind *Beispiele von Dünnschichtchromatogrammen, schematisch, aber massgetreu.* Ausführung aufsteigend auf Linienglas [12]. Entwickelt durch Sprühen mit 20% *p*-Toluolsulfonsäure in Alk und anschliessendes Erhitzen auf 120°. – Fig. 6–7 sind *Beispiele von Papierchromatogrammen.* Ausführung absteigend nach früheren Angaben [13]. Entwickelt bei Geninen durch Sprühen mit 20% $SbCl_3$ in Chf und anschliessendes Erhitzen auf 100° [6], bei Zuckern mit Vanillin-$HClO_4$ [14]. b = Geningemisch (Neutralteil aus alkalischer Verseifung); e = Vergleichsstoffe: S = Sarcostin, L = Lineolon. Cym = Cymarose, Dtox = Digitoxose, Ole = Oleandrose, Pach = Pachybiose, Y = nicht identifizierter Zucker.

Tabelle 6. *Färbungen (Tageslicht) und Fluoreszenz (UV.) der Flecke im PC nach Entwicklung mit $SbCl_3$*

Stoff	Tageslicht	UV. (366 nm)	Stoff	Tageslicht	UV. (366 nm)
A_1	gelbbraun	gelb	E	graurot	orange
B	blaugrau	bläulich	F	violett	rötlich
C	gelb	gelb	G	gelbbraun	gelb
D	gelb	bläulich	H	graurot	orange

tenen Neutralteile lieferten bereits durch direkte Kristallisation etwas reine Subst. G. Die Mutterlaugen wurden mit den Neutralteilen aus II vereinigt und dieses Gemisch durch wiederholte Chromatographie an Kieselgel getrennt, wobei ausser weiteren Mengen von G auch noch die 6 Stoffe A_1, C, D, E, F und H in Kristallen isoliert werden konnten. Ihre Eigenschaften sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Von den genannten 7 Stoffen konnte G mit dem bekannten 5α-Dihydrosarcostin (**1**) identifiziert werden. D ist ein neuer Stoff, der als Tayloron bezeichnet wurde und der vermutlich

Tabelle 7. *Eigenschaften der nach alkalischer Hydrolyse der Geningemische I und II erhaltenen krist. Neutralstoffe*

Stoff und evtl. Identifizierung	Smp. $[\alpha]_D$ in Me	Bruttoformel (in Klammern wenn nur indirekt erschlossen) (Mol.-Gew.)	Xanthydrol-Reaktion [7]	Prüfung auf 2-Hydroxyzucker [10]	Ausbeute aus ca. 160 g Wurzeln[24])	
					mg	%
A_1 = Mono-O-benzoyltayloron (**5**)	285–290° [−22,0 ± 2]	($C_{28}H_{38}O_7$) (486,60)	–	–	14,9	0,0093
C = nicht identifizierter Stoff, vermutlich neu	285–290° [−89,6 ± 3]	?	–	–	19	0,012
D = Tayloron (**3**)	195–200° [+40,6 ± 2]	$C_{21}H_{34}O_6$ (382,48)	–	–	71	0,044
E = (+)-Methyl-pachybiopyranosid (**8**)	130–131° [+77,2 ± 2]	$C_{15}H_{28}O_8$ (336,37)	(+)	+	108	0,067
F = nicht identifizierter Stoff, vermutlich neu[25])	254–256° [+8,9 ± 3]	($C_{23}H_{36}O_7$) (424,52) ?	–	–	12	0,0075
G = 5α-Dihydrosarcostin (**1**)	269–270° [+50,3 ± 2]	$C_{21}H_{36}O_6$ (384,50)	–	–	825	0,515
H = (−)-Methyl-pachybiopyranosid (**10**)	136–138° [−39,3 ± 3]	($C_{15}H_{28}O_8$) (336,37)	(+)	+	5	0,0031

[24]) Erhalten aus 10,2 g Chf-Extrakt, von denen zur Verseifung nur ca. 92% benützt wurden. Der wirkliche Gehalt der Wurzeln ist natürlich höher, da die Isolierung nicht quantitativ erfolgte und weil das Material aus Geningemisch III gar nicht getrennt wurde. Bei den Zuckerderivaten E und H ist ohnehin nur ein Teil erfasst. Bei den Estern A_1 und C handelt es sich auch nur um die Bruchteile der ursprünglich vermutlich anwesend gewesenen Mengen, die der Verseifung entgangen sind.

[25]) Mitsuhashi & Nomura [16] isolierten aus *Metaplexis japonica* Makino ein O-Benzoylderivat (Cristals IV), Smp. 192–197°, $C_{28}H_{36}O_7$ oder $C_{28}H_{38}O_7$, das bei der alkalischen Hydrolyse neben Benzoesäure ein Desacylgenin (Cristals V) vom Smp. 257–266° lieferte. Es sollte die Formel $C_{21}H_{32-34}O_6$ haben.

Formel **3** besitzt [15]. Auch die 5 weiteren Stoffe sind vermutlich neu; ausser bei C und F ist die Struktur weitgehend abgeklärt (vgl. Besprechung weiter unten).

4.1.2. Untersuchung der nach alkalischer Hydrolyse der Geningemische erhaltenen ätherlöslichen Säuren. In diesem Material konnten nach PC und DC nur Benzoesäure und Zimtsäure nachgewiesen werden. Benzoesäure konnte hierauf auch präparativ in reiner Form isoliert werden, die Zimtsäure in Form ihres krist. Dibromids.

5. Untersuchung der bei der milden sauren Hydrolyse des Chloroform-Extrakts erhaltenen Zucker. – Der rohe Zuckersirup zeigte im PC (Fig. 7) ca. 5 deutliche Flecke (Y, Cym, Ole, Pach und Dtox), von denen Cym und Dtox sehr stark waren und gleiche Laufstrecken zeigten wie Cymarose und Digitoxose. Die schwächeren Flecke Ole und Pach entsprachen Oleandrose und Pachybiose (siehe unten). Bei dem schwachen Fleck Y dürfte es sich um ein Methylglykosid gehandelt haben. Ausserdem waren noch eine Reihe weiterer schwacher Flecke nachweisbar, die nicht identifiziert wurden (einer davon könnte Canarose entsprechen). Diginose und Sarmentose waren abwesend.

Zur Prüfung auf 2-Hydroxyzucker wurde eine Probe des rohen Zuckersirups mit KILIANI-Mischung[26]) bei 100° hydrolysiert. 2-Desoxyzucker werden dabei zerstört. Hierauf konnten im PC (Entwicklung mit Aniliniumhydrogenphtalat [18]) sowie im DC deutlich 3-O-Methyl-6-desoxyallose (**11**) sowie eine kleine Menge Thevetose (3-O-Methyl-6-desoxyglucose) nachgewiesen werden. Die erstere stellt einen Baustein der Pachybiose (**7**) dar (siehe unten). Der rohe Zuckersirup enthält aber relativ wenig dieser 2-Hydroxyzucker, die 2-Desoxyzucker wiegen vor.

6. Orientierende Untersuchung der Chloroform-Alkohol-Extrakte. – Je eine Probe des Chf-Alk-(2:1)-Extraktes sowie des Chf-Alk-(3:2)-Extraktes (vgl. Tab. 1) wurden wie oben sauer, dann alkalisch hydrolysiert. Die Untersuchung der Hydrolyseprodukte im PC zeigte, dass praktisch dieselben Spaltstücke entstanden waren wie beim Chf-Extrakt. Eine präparative Trennung erfolgte nicht.

7. Besprechung der nach milder saurer Hydrolyse und anschliessender alkalischer Hydrolyse in Kristallen isolierten Stoffe. – *Substanz A_1 = Mono-O-benzoyl-tayloron* (**5**). Die kleine Menge dieses Stoffes die isoliert werden konnte, hat offenbar die alkalische Hydrolyse überlebt. Bei nochmaligem Kochen mit KOH in Me entstand Tayloron (**3**) (nur nach PC[27]) identifiziert). Auf eine Analyse musste verzichtet werden. Nach dem UV.-Spektrum lag ein Mono-O-benzoylderivat vor (Fig. 8), das frei von Cinnamoylderivaten war. Das IR.-Spektrum (Fig. 10) zeigt u. a. bei

$$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

8,53 μ eine deutliche Bande, die der (–C–CH_3)-Gruppe zugeordnet werden kann [19]. Das Massenspektrum (Fig. 15) passt sehr gut auf die angegebene Formel **5**. Die Lage der Benzoylgruppe ist nicht eindeutig bestimmt; auf Grund von Analogieschlüssen dürfte sie sich aber in 12-Stellung befinden.

---

[26]) Gemisch von 3,5 ml AcOH, 1 ml konz. HCl und 5,5 ml W [17].

[27]) Wiederholte Kontrolle (EK. W.) in zwei Systemen: I = Toluol-*n*-Butanol-(9:1)/Wasser (35%), 5 Std., Laufstrecke der Spitzen der Flecke: 5α-Dihydrosarcostin (**1**) 16,5 cm, (Fleck langgezogen), Tayloron (**3**) 19 cm (runder Fleck). II = Chloroform/Formamid (ca. 40%), 9 Std., gab durchweg runde Flecke: 5α-Dihydrosarcostin (**1**) 7,4 cm (bräunlich), Tayloron (**3**) 10,5 cm (gelb); Anfärbung mit $SbCl_3$.

Substanz C. Die Struktur dieses nur in kleiner Menge isolierten Stoffes ist nicht abgeklärt. Das UV.-Spektrum (Fig. 8) zeigte eine Hauptbande bei 308 nm ($\log\varepsilon$ = 4,33, ber. für M = 540), die ungefähr auf ein Cinnamalacetyl-Derivat (C_6H_5–CH CH–CH–CH–CO–)[28]) oder ein *p*-Methoxycinnamoyl-Derivat (vgl. Fig. 8) passen würde.

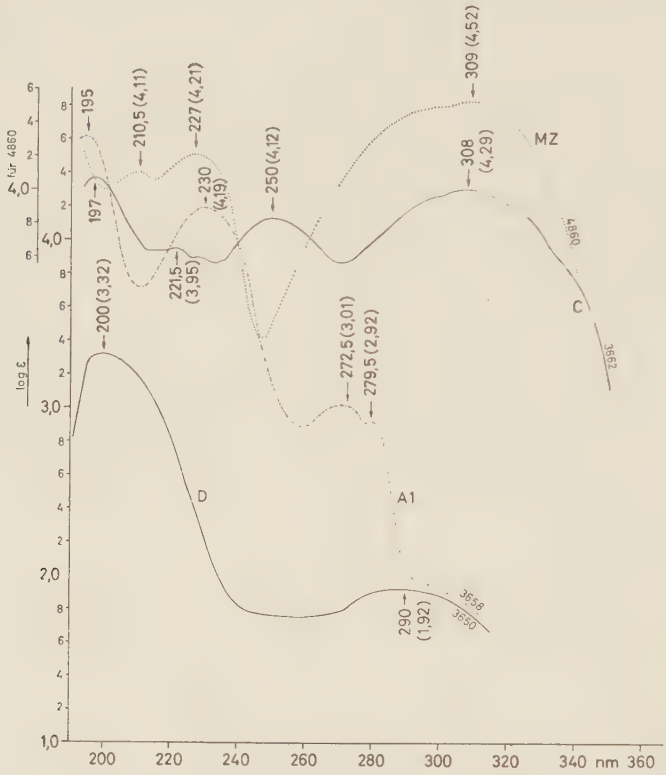


Fig. 8. *UV.-Absorptionsspektren in Alkohol*[29]).

A_1 = Subst. A_1 = Mono-O-benzoyl-tayloron (**5**), ber. auf $C_{28}H_{38}O_7$ (486,6); C = Subst. C, Struktur unbekannt, willkürlich ber. auf M = 500; D = Subst. D = Tayloron (**3**), ber. auf $C_{21}H_{34}O_6$ (382,5); MZ = *p*-Methoxyzimtsäure-methylester, Smp. 88°, ber. auf $C_{11}H_{12}O_3$ (192,2).

Zwei weitere Banden lagen bei 221,5 nm ($\log\varepsilon$ = 3,98) und bei 250 nm ($\log\varepsilon$ = 4,15). p-Methoxybenzoesäure-Derivate zeigen ähnliche, aber doch deutlich verschiedene Banden[30]). Es ist nicht ausgeschlossen, dass ein Gemisch vorlag, obwohl die PC und DC nur *einen* Fleck zeigten. Zur Charakterisierung geben wir das IR.-Spektrum (Fig 12). Die Hauptbande bei 6,01 μ wäre vielleicht als (C=O)-Streckschwingung eines der oben genannten oder eines ähnlichen Säurederivats mit H-Brücke zu einer

[28]) Eine zum Vergleich aufgenommene Probe von Cinnamylidenessigsäure-methylester (Smp. 69–71°) zeigte Maxima bei 232 (4,05), 239 (3,96) und 310 (4,66) nm ($\log\varepsilon$)[29]).

[29]) Aufgenommen von den Herren K. Aegerter und K. Liebl auf einem Beckman-Spektrophotometer, Modell DK 2.

[30]) *p*-Methoxybenzoesäure-methylester vom Smp. 49–50° zeigte Maxima bei 208 nm ($\log\varepsilon$ = 4,22) und bei 256,5 nm ($\log\varepsilon$ = 4,29)[29]).

benachbarten HO-Gruppe erklärbar. Alkalische Hydrolyse von Subst. C gab ein Genin, das im PC und DC eine sehr ähnliche Laufstrecke wie Tayloron besass. Im Massenspektrum (Fig. 20) treten jedoch nicht die typischen Spitzen von Tayloron oder seinen Derivaten (vgl. Fig. 15 und 16) zwischen ca. 270 und 360 *m/e* auf. Das Massenspektrum ist nicht ohne weiteres interpretierbar. Über Substanz C lässt sich daher noch nichts Genaueres aussagen. Wegen Substanzmangel konnten keine weiteren Untersuchungen ausgeführt werden.

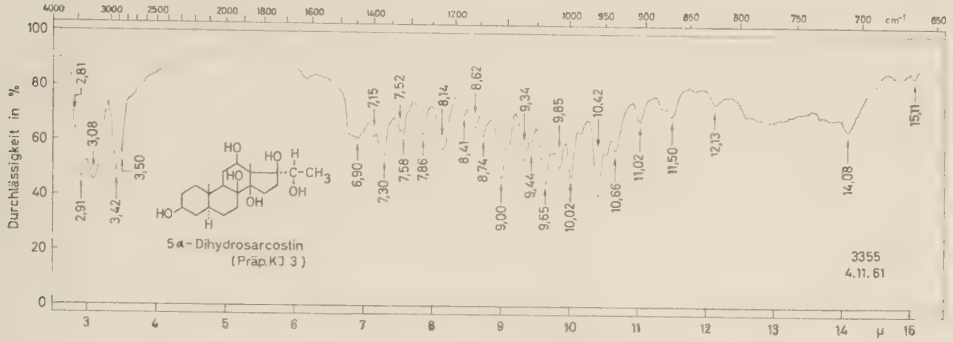


Fig. 9. *IR.-Absorptionsspektrum von 5α-Dihydrosarcostin* (***1***).
1,28 mg fest in ca. 300 mg KBr[31]).

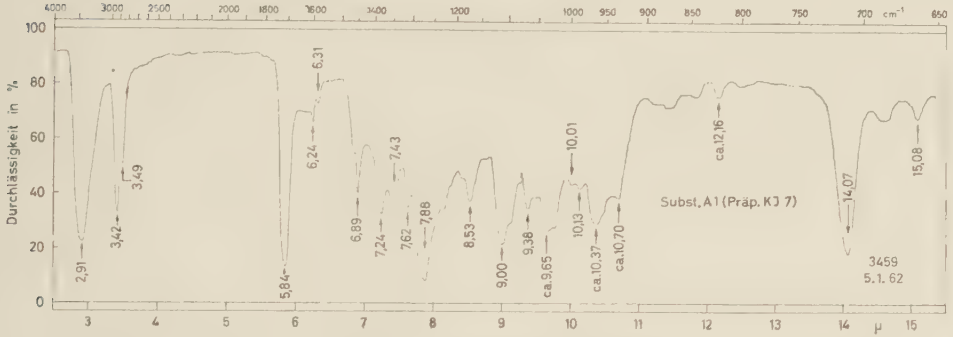
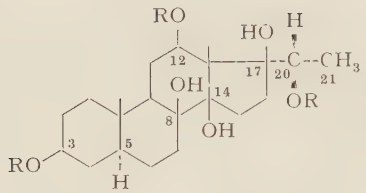


Fig. 10. *IR.-Absorptionsspektrum von Subst. A_1 = Mono-O-benzoyl-tayloron* (***5***).
1 mg fest in ca. 300 mg KBr[31]).

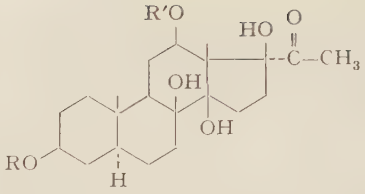
Substanz D = Tayloron ***3***. Über die vermutliche Formel wurde bereits früher [15] berichtet, wo auch die optische Rotationsdispersion mit negativem COTTON-Effekt angegeben wurde. Das UV.-Spektrum (Fig. 8) sowie das IR.-Spektrum (Fig. 11) sind mit dieser Formel vereinbar. Letzteres zeigt in der Carbonylregion eine starke Bande bei 5,91 μ, die einer mit Hydroxyl verbrückten CO-Gruppe entspricht; eine ähnliche Bande bei 5,91–5,94 μ zeigen Lineolon [11] sowie die Drevogenine P und Iso-P [20].

Auch hier ist bei 8,50 μ eine deutliche Bande sichtbar, die wir der ($-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$)-Gruppe

[31]) Aufgenommen von den Herren K. LIEBL und W. SCHWAB auf einem PERKIN-ELMER-Doppelstrahl-IR.-Spektrophotometer, Modell 21, mit NaCl-Prisma.



$NaBH_4$



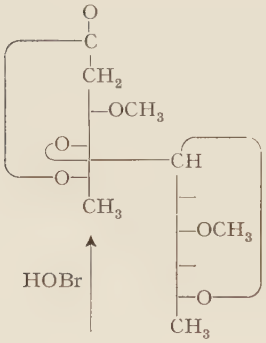
1 (R = H) Subst. G = 5α-Dihydrosarcostin [15] [21] [22] F. 269–272° [+51,7 Me] [23]

2 (R = Ac) F. 235–243° [+18,1 Me] [23]

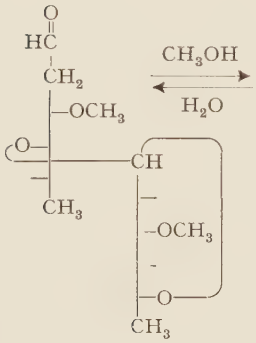
3 (R = R′= H) Subst. D = Tayloron [15] F. 195–200° [+40,6 Me][32])

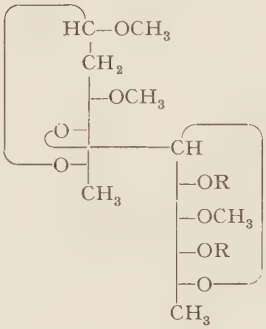
4 (R = R′= Ac) F. 162–164° [+12,3 Me][32])

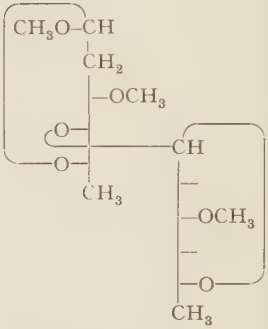
5 (R = H, R′= Bz) Subst. A_1 F. 285–290° [−22,0 Me][32])



6 Pachybionsäurelacton F. 186–187° [+57,8 ± 2 Chf] [11][32])





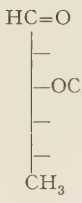


7 Pachybiose F. 159–161° [−9,3 W][32])

8 (R = H) Subst. E = vermutlich α-Methyl-D-pachybiopyranosid, F. 130–131° [+77,2 Me][32])

9 (R = Ac) F. 108–110° [+62,7 Me][32])

10 Subst. H = vermutlich β-Methyl-D-pachybiopyranosid, F. 136–138° [−39,3 Me][32])



11 3-O-Methyl-6-desoxy-D-allose, F. 119–121° [+3,8 W] [24] [25]

Ac = $CH_3C(=O)$, Bz = $C_6H_5C(=O)$. Die Zahlen in langen eckigen Klammern geben die spez. Drehung für Na-Licht in den vermerkten Lösungsmitteln an[7]). Alle Formeln sind hypothetisch, sie sind gut begründet, aber keine ist streng bewiesen[32a]).

[32]) Exper. Teil dieser Arbeit.

[32a]) *Zusatz bei der Korrektur:* Nach den letzten Befunden von Herrn Dr. H. Allgeier [28] enthält Pachybiose nicht L-Oleandrose sondern wahrscheinlich die D-Form. In den Formeln **6**–**10** ist daher der Oleandrose-Anteil (ausser dem anomeren Zentrum in den Formeln **8**–**10**) durch sein Spiegelbild zu ersetzen. Dasselbe gilt für die Teilformeln bei Fig. 17 und 18.

zuordnen. Das Massenspektrum (Fig. 16) ist ebenfalls gut mit Formel **3** verträglich. Es ist dabei die für die Gruppierung –C(OH)·····C(=O)–CH_3 charakteristische Abspaltung von 43 Masseneinheiten ($CH_3CO^{\oplus}$) auf verschiedenen Stufen bemerkbar, begleitet von weniger ausgeprägter Abspaltung von 42 Masseneinheiten (Keten?). Tayloron liefert eine krist. Di-O-acetylverbindung **4**, deren NMR.-Spektrum früher publiziert wurde [15].

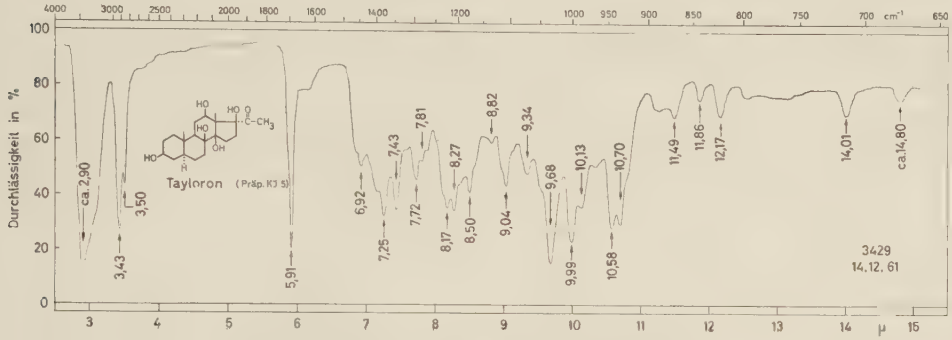


Fig. 11. *IR.-Absorptionsspektrum von Tayloron* (***3***).
1,1 mg fest in ca. 300 mg KBr[31]).

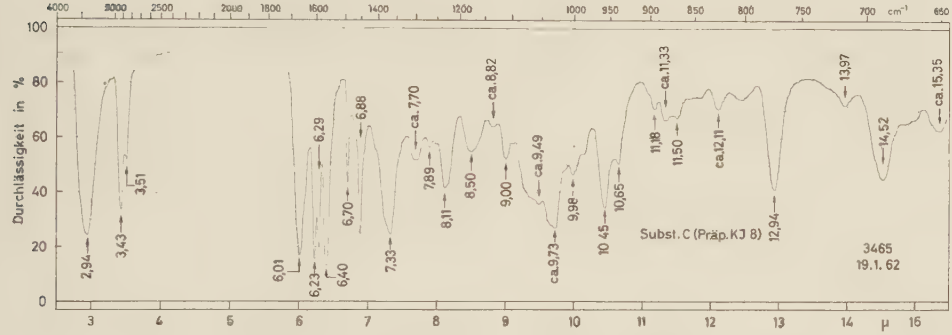


Fig. 12. *IR.-Absorptionsspektrum von Subst. C, Struktur unbekannt.*
1,0 mg fest in ca. 300 mg KBr[31]).

Substanz E = (+)-Methyl-pachybiopyranosid (***8***). Die Analyse passte auf die Formel $C_{15}H_{28}O_8$ mit 3 Methoxylgruppen, deren Absorption auch im IR.-Spektrum (Fig. 13) bei 3,54 μ [26] sichtbar ist. Die Xanthydrol-Reaktion war auffallend schwach; erst nach längerem Erwärmen auf 100° wurde Rotfärbung erhalten[33]). Der Stoff lieferte ein krist. Di-O-acetylderivat **9**, das im NMR.-Spektrum (Nr. 898 = R 140[34])) die Signale von 2 Acetylgruppen (bei 2,1 ppm) und von 3 Methoxylgruppen (bei

[33]) Diese Abschwächung der sonst so allgemein brauchbaren Reaktion dürfte durch den zweiten Zuckerrest verursacht sein.

[34]) Ausgeführt unter der Leitung von Herrn P.D. Dr. R. F. Zürcher im Physiklabor der CIBA AG. auf einem modifizierten Varian-Spektrographen Modell V-4302 bei 60 MHz und 21°. Als interner Standard diente Tetramethylsilan.

3,305, 3,41 und 3,49 ppm) zeigte. Energische saure Hydrolyse lieferte 3-O-Methyl-6-desoxyallose (PC, DC und Papierelektrophorese). Wir vermuten, dass die D-Form **11** vorliegt. Das Massenspektrum (Fig. 17) ist mit der angegebenen Formel gut vereinbar. Ganz ähnliche Spektren lieferten zwei isomere Glykoside (Methyl-lilacinobiosid und Methyl-digalilobiosid [1].

Krist. Pachybiose (**7**). Die milde saure Hydrolyse von Subst. E lieferte freie Pachybiose. Es ist dies ein neuer Name für einen bereits bekannten, zuerst aus *Pachycarpus lineolatus* isolierten Zucker [11], der hier erstmals in Kristallen gewonnen werden konnte und der früher fälschlicherweise als Thevetosidocymarose bezeichnet worden war [11]. Der Irrtum ist dadurch bedingt, dass Thevetose (3-O-Methyl-6-desoxyglucose) und 3-O-Methyl-6-desoxyallose (**11**) im PC in den damals verwendeten 3 Systemen sowie bei der Elektrophorese in Borat-Puffer praktisch gleiche Laufstrecken zeigten, was erst nach Synthese der 3-O-Methyl-6-desoxy-D-allose (**11**) [24] [25] festgestellt wurde. Die Differenzierung gelingt am leichtesten im DC [27] [25]. Wie oben

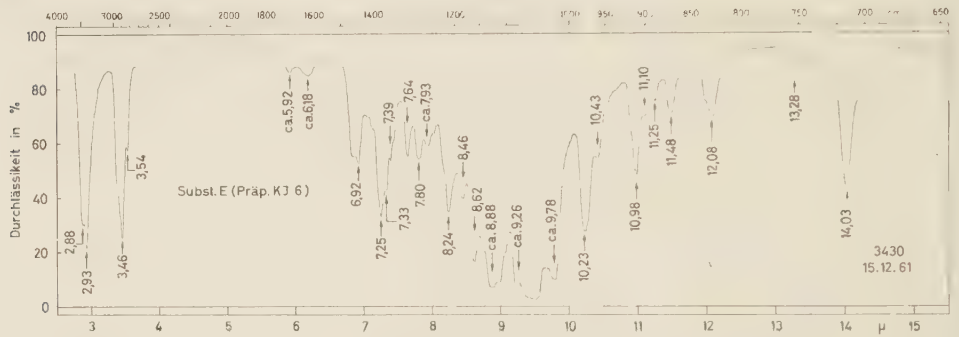


Fig. 13. *IR.-Absorptionsspektrum von Subst. E = (+)-Methyl-pachybiopyranosid* (**8**). 1 mg fest in ca. 300 mg KBr[31]).

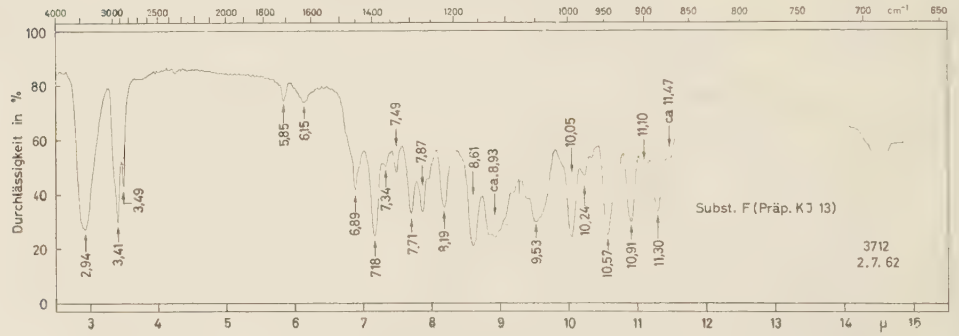


Fig. 14. *IR.-Absorptionsspektrum von Subst. F, Smp. 254–256°, Struktur unbekannt.* 1,6 mg fest in ca. 300 mg KBr[31]).

(bei Subst. E) hervorgehoben, lieferte dieser Stoff bei energischer saurer Hydrolyse nicht Thevetose, sondern 3-O-Methyl-6-desoxyallose. Die Analyse des krist. Präparates **7** passte auf die Formel $C_{14}H_{26}O_8$ mit zwei Methoxylgruppen. Die Oxydation mit Bromwasser lieferte krist. Pachybionsäurelacton (**6**), das mit dem früher beschriebe-

nen Präparat ([11]; dort als Thevetosidocymaronsäurelacton bezeichnet) identisch war. Umsetzung der krist. Pachybiose mit 0,75-proz. HCl in Me (1 Std., 20°) gab 2 Stoffe mit Laufstrecken wie E und H, wobei E überwog. Ein gleiches Resultat gab halbstündiges Kochen mit 0,05 N H_2SO_4 in 50-proz. Me. Die früheren [11] und die neueren Befunde[35]) sprechen dafür, dass Pachybiose vermutlich Formel **7** besitzt. Es soll versucht werden, dies noch eindeutig zu beweisen. Auch das Massenspektrum (Fig. 18) passt gut auf Formel **7**. Über Massenspektren isomerer Biosen wurde kürzlich berichtet [1].

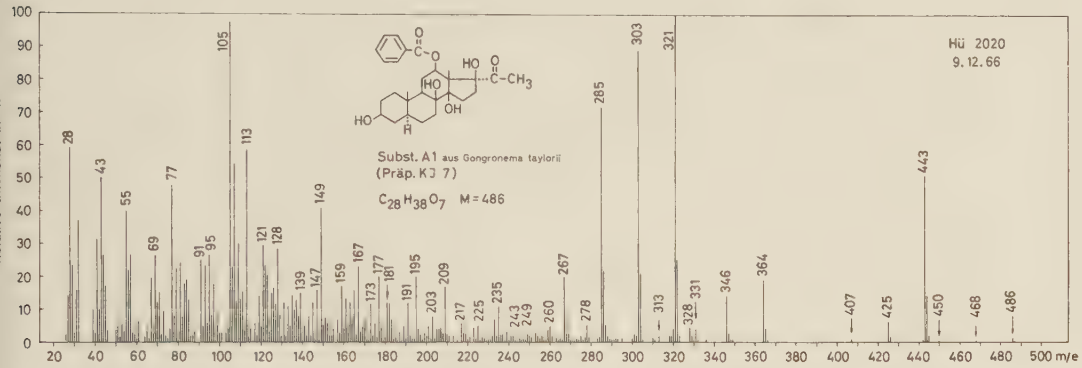


Fig. 15. *Massenspektrum von Subst. A_1 = vermutlich 12-Mono-O-benzoyl-tayloron* (**5**), $C_{28}H_{38}O_7$ (*486*)[36]).

Versuchsweise Zuordnung:

486 = *M*	364 = *M* – 122 (Benzoesäure)	285 = 321 – 18 – 18, *m** gef. 253
468 = *M* – 18	346 = 364 – 18, *m** gef. 329	285 = 303 – 18, *m** gef. 268
450 = *M* – 18 – 18	331 = 346 – 15 (Methyl)	267 = 285 – 18, *m** gef. 250,5
443 = *M* – 43 (Seitenkette)	328 = 346 – 18	249 = 267 – 18
425 = 443 – 18, *m** gef. 407	321 = 443 – 122, *m** gef. 232,5	105 = $C_6H_5CO^{\oplus}$
407 = 443 – 18 – 18	303 = 321 – 18, *m** gef. 286	

vgl. auch die analogen Spitzen im Spektrum des Taylorons (**3**) (Fig. 16) bei 364–267.

Substanz F. Die Struktur dieses Stoffes konnte nicht abgeklärt werden. Im UV. zeigte er im kurzwelligen Gebiet (bis 195 mμ) nur sehr geringe Absorption, so dass nicht einmal eine isolierte Doppelbindung anwesend sein kann. Ein schwaches Maximum ($\log\varepsilon$ = 1,78) war bei 243 nm sichtbar, das aber vielleicht von einer Verunreinigung herrührt. Im IR.-Spektrum (Fig. 14) ist im Carbonylgebiet bei 5,85 μ nur eine sehr schwache Bande sichtbar, die möglicherweise von einer Verunreinigung (evtl. Aceton) stammen könnte. Substanz F enthält jedenfalls auf Grund des IR.-Spektrums weder Keto- noch Ester-Gruppen. Im Massenspektrum (Fig. 19) liegt die Spitze höchster Masse bei 424 *m/e* und entspricht höchstwahrscheinlich der Bruttoformel $C_{23}H_{36}O_7$ (Ber. 424,24610, gef. 424,24451), wobei auf Grund des Massenspektrums allein $C_{30}H_{32}O_2$ (Ber. 424,24022) nicht sicher auszuschliessen ist. Ein Stoff dieser For-

[35]) Nach neuesten Untersuchungen von H. Allgeier handelt es sich bei dem 2-Desoxyzucker-Teil der Pachybiose sehr wahrscheinlich um D-Oleandrose [28].

[36]) Aufgenommen von Herrn Dr. H. Hürzeler, Physiklaboratorium der CIBA AG, Basel, mit einem Atlas-Massenspektrometer Modell CH4, ausgerüstet mit Ofen-Ionenquelle T04 und SEV-Auffänger. Die Elektronenenergie betrug 70 eV, der Elektronenstrom 35 μAmp. Die Probe wurde direkt in der Ionenquelle verdampft, deren Temperatur ca. 100–150° betrug.

mel müsste aber viele Doppelbindungen enthalten, was auf Grund des UV.-Spektrums auszuschliessen ist. Substanz F besitzt somit höchstwahrscheinlich die genannte Formel $C_{23}H_{36}O_7$. Auf Grund des Massenspektrums wären natürlich auch Formeln die z. B. einen Rest HOH oder RCOOH mehr enthalten möglich, sofern dieser sehr rasch abgespalten wird. Die Analyse spricht aber gegen $C_{23}H_{38}O_8$ und das IR.-Spektrum gegen einen normalen Ester. Falls auch hier ein Pregnanderivat vorliegt, wäre am ehesten an ein Orthoacetat zu denken, das sich von einer Verbindung $C_{21}H_{34}O_6$ ableiten könnte:

Beim Kochen von Subst. F mit 0,1 N H_2SO_4 bilden sich zum Teil 2 neue Substanzen, die im PC ähnliche Laufstrecken wie Sarcostin und 5α-Dihydrosarcostin zeigen.

Substanz G = 5α-Dihydrosarcostin. Dieses in weitaus grösster Menge erhaltene Genin war mit dem bekannten 5α-Dihydrosarcostin (**1**) identisch. IR.-Spektrum vgl. Fig. 9. Das Massenspektrum ist früher [29] publiziert worden. Es wurde weiter in das krist. Tri-O-acetylderivat **2** übergeführt (NMR.-Spektrum vgl. [15]). Über die vermutliche Struktur wurde früher ([15], vgl. auch [21]) berichtet. Die Stereochemie an C-20 ist jetzt auch abgeklärt [22].

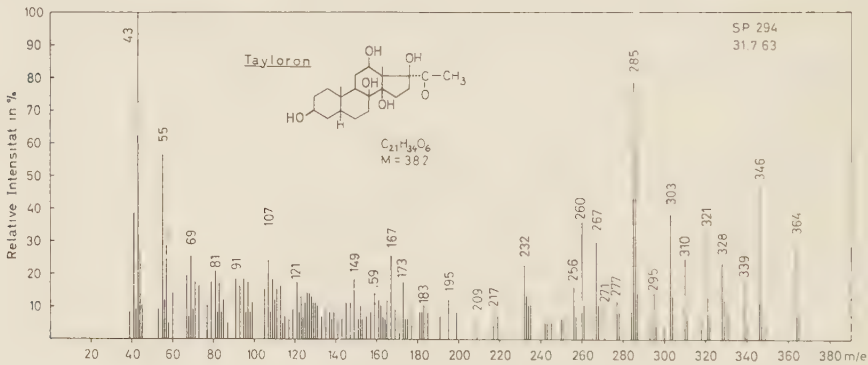


Fig. 16. *Massenspektrum von Tayloron* (**3**), $C_{21}H_{34}O_6 = 382$[37]).

Versuchsweise Zuordnung:

$M = 382$ nicht sichtbar.

364 = $M-18$ (H_2O)
349 = $M-18-15$ (CH_3)
346 = $M-18-18$
339 = $M-43$ (CH_3CO)
331 = $M-18-18-15$
328 = $M-18-18-18$
322 = $M-18-42$ (Keten)
321 = $M-18-43$
318 = $M-18-18-28$ (CH_2=CH_2 oder CO ?)
310 = $M-18-18-18-18$
304 = $M-18-18-42$
303 = $M-18-18-43$
300 = $M-18-18-18-28$
295 = $M-18-18-18-18-15$
286 = $M-18-18-18-42$
285 = $M-18-18-18-43$
267 = $M-18-18-18-18-43$

[37]) Aufgenommen von Herrn Prof. G. Spiteller, damals Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien. Dazu diente auch hier ein Atlas-Instrument, unter gleichen Bedingungen wie bei [36]) angegeben. Zur Methodik vgl. [30].

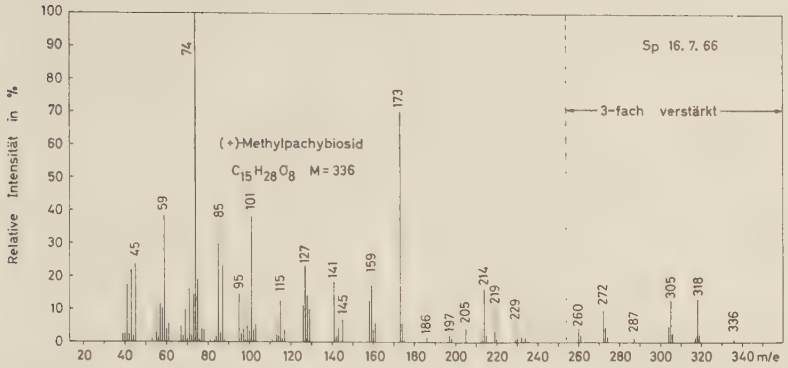


Fig. 17. *Massenspektrum von (+)-Methyl-pachybiosid (**8**), Präp. KJ 6, Smp. 130–131°, $C_{15}H_{28}O_8$ (336)*[38]

Aufgenommen mit Elektronenenergie von 70 eV[39]

Versuchsweise Zuordnung[32a]:

M = 336

318 = $M-18$, m^* gef. 301

305 = $M-31$ (CH_3O)

304 = $M-32$ (CH_3OH)

287 = $M-18-31$, m^* gef. 244,5

272 = 304 – 32

260 = 318 – 58 (CH_2=CH–OCH_3) od. 304 – 44

232 = 318 – 82 (?), m^* gef. 169,5

229 = 287 – 58 oder $M-31-32-44$

219 = $M-117$ = $C_{10}H_{19}O_5^{\oplus}$ = $CH_3O^{\oplus}$=CH–O

vgl. Heyns *et al.* [31]

214 = $M-32-32-58$

205 = ?

197 = 229 – 32, m^* gef. 169,5

173 = 205 – 32

161 = $M-175$ = vermutl. $C_7H_{13}O_4^{\oplus}$ =

159 = $M-177$ = vermutl. $C_8H_{15}O_3^{\oplus}$ =

158 = 159 – 1

141 = 173 – 32

128 = 159 – 31 (?)

127 = 159 – 32 (?)

101 = vermutl. $C_5H_9O_2^{\oplus}$ = $^{\oplus}CH(OCH_3)$–CH=CH(OCH_3)

74 = vermutl. $C_3H_6O_2$ = HOCH=CH–OCH_3 oder CH_3–C(OH)=CHOH

[38]) Wir danken Herrn Prof. G. Spiteller, Organisch-chemisches Institut der Universität Göttingen, für die Aufnahme dieses Spektrums. Dazu diente wieder ein Atlas-Massenspektrometer mit gleicher Ausrüstung und unter gleichen Bedingungen.

[39]) Ein weiteres Spektrum derselben Substanz wurde mit einer Elektronenenergie von 15,5 eV aufgenommen. Es zeigte die starken Spitzen noch deutlicher und besonders im 74–173 m/e-Bereich viel weniger von den schwachen Spitzen.

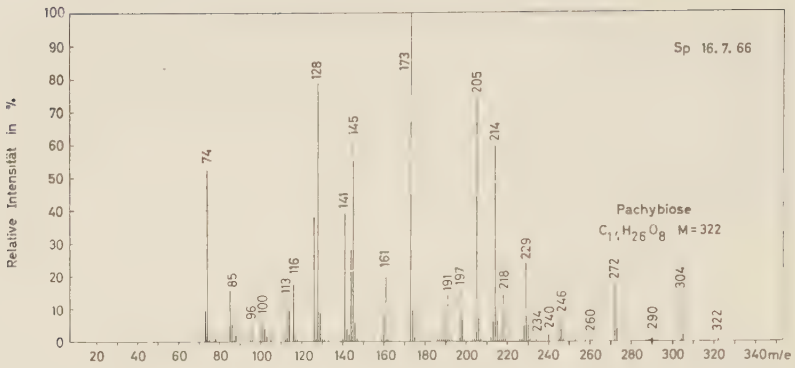
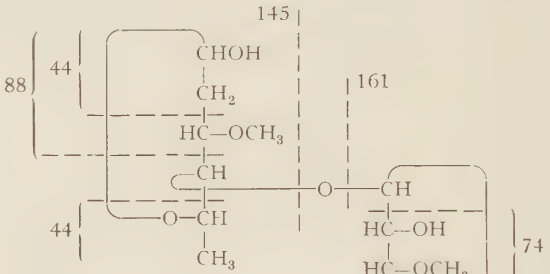


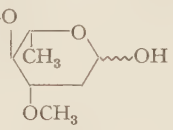
Fig. 18. *Massenspektrum von Pachybiose* (**7**), *Präp. KJ 11, Smp. 159–161°*, $C_{14}H_{26}O_8$ (*322*)[38]
Elektronenenergie 13,5 eV

Versuchsweise Zuordnung[32a]):

322 = *M*
304 = *M* – 18
290 = *M* – 32 (CH_3OH)
272 = 304 – 32
260 = 304 – 44 (CH_3CHO)
246 = *M* – 32 – 44
229 = 260 – 31 (CH_3O)
218 = ?
214 = 246 – 32

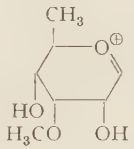


205 = *M* – 117 = $C_9H_{17}O_5^{\oplus}$ = $CH_3O^{\oplus}$=CH–O
vgl. Heyns *et al.* [31]



197 = 229 – 32, *m** gef. 169,5
191 = ?
173 = 205 – 32

161 = *M* – 161 = vermutl. $C_7H_{13}O_4^{\oplus}$ =



vgl. Formel

145 = $C_7H_{13}O_3^{\oplus}$ vgl. Formel
144 = 145 – 1
141 = 173 – 32
128 = 145 – 17 (?)
126 = 145 – 18 – 1
74 = $C_3H_6O_2$ vgl. Formel

Weiteres metastabiles Ion bei 94.

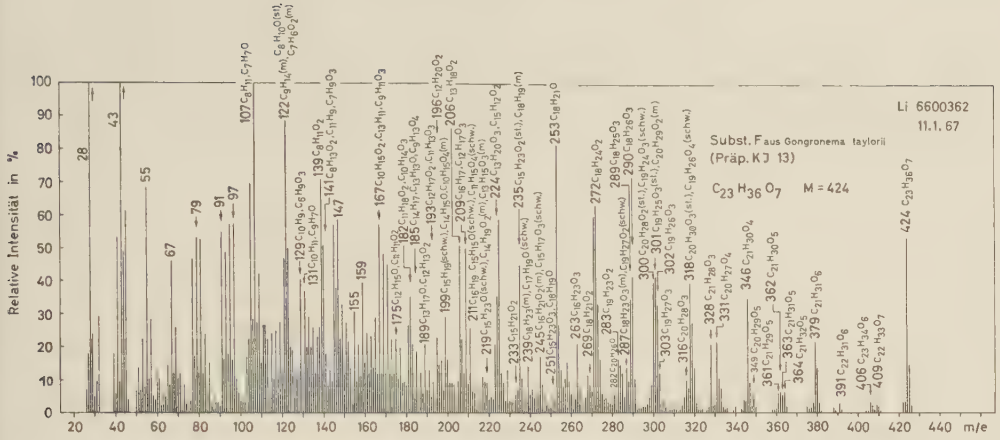


Fig. 19. *Massenspektrum von Subst. F*[40]*), Präp. KJ 13, Smp. 254–256°*

Versuchsweise Zuordnung:

424 = *M* (?)
409 = *M* – 15 (CH_3)
406 = *M* – 18
391 = *M* – 15 – 18
380 = *M* – 44 (CH_3–CHO)
379 = *M* – 45 (CH_3–CH(OH)–), *m** gef. 339
364 = *M* – 60 (CH_3COOH)
363 = *M* – 61 ($C_2H_5O_2$)
362 = 379 – 17 (OH), *m** gef. 346,5
361 = *M* – 18 – 45
349 = 364 – 15
346 = 364 – 18
331 = 364 – 18 – 15
328 = 346 – 18, *m** gef. 311
318 = 346 – 28 (CO) (*st.*), *m** gef. 293, sowie 379 – 61 ($C_2H_5O_2$) (*schw.*), *m** gef. 267
316 = *M* – 18 – 18 – 28 (CO) – 44 (CH_3CHO)
302 = *M* – 18 – 44 – 60
301 = *M* – 18 – 45 – 60 (*st.*), sowie *M* – 17 – 18 – 28 – 60 (*m.*)
300 = *M* – 18 – 18 – 28 – 60 bzw. 318 – 18 (*st.*), *m** gef. 283, sowie *M* – 18 – 45 – 61
und *M* – 15 – 18 – 31 (–OCH_3 oder –CH_2OH) – 60 (*schw.*), für 331 – 31, *m** gef. 272
290 = *M* – 28 – 45 – 61
usw.

Substanz H = (–)-Methyl-pachybiopyranosid der vermutlichen Formel **10**. Von diesem nur in kleiner Menge isolierten Stoff wurde weder eine Analyse noch ein Massenspektrum ausgeführt. Die vermutliche Struktur stützt sich auf die Ergebnisse der milden sauren Hydrolyse, wobei nach PC und DC Pachybiose (**7**) erhalten wurde. Ausserdem wurde, wie oben erwähnt, die Substanz H auch aus Pachybiose mit HCl in Methanol in kleiner Menge neben viel E erhalten.

Der eine von uns (K. A. J.) dankt dem Fonds für wissenschaftliche Ausbildung (J. R. Geigy AG) für ein Stipendium, das ihm die Ausführung seiner Dissertation gestattete. Ferner danken wir dem Bundesamt für Industrie, Gewerbe und Arbeit in Bern für einen Beitrag zur Beschaffung des Pflanzenmaterials und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für einen Beitrag an die Kosten der Arbeit, Herrn Prof.

[40]) Herr Dr. H. Lichti, Physiklabor der Sandoz AG, Basel, hatte die Freundlichkeit, Subst. F in einem CEC-Massenspektrometer 21–110 B aufzunehmen. Ionenquelle E.B., Einlaßsystem direkt, Elektronenenergie 70 eV. Elektronenstrom Anode 200, total 400 μAmp. Temperatur der Ionenquelle 160°. Kathode Rh 0,15 mm. Es wurde eine Photoplatte aufgenommen. Die in Figur 19 mit Bruttoformeln beschrifteten Spitzen wurden genau vermessen, die gefundenen Werte stimmen jeweils innerhalb der Fehlergrenze von 0,006 Masseneinheit mit den berechneten überein; *st.* = stark, *m.* = mittel, *schw.* = schwach.

G. Spiteller, Universität Göttingen, Herrn Dr. H. Hürzeler, Physiklabor der CIBA AG, Basel, Herrn Dr. H. Lichti, Physiklabor der Sandoz AG, Basel, für Aufnahme sowie ihre Hilfe bei der Interpretation der Massenspektren, Herrn PD. Dr. R. F. Zürcher, Physiklabor der CIBA AG., Basel, für Aufnahme und Hilfe bei der Interpretation der NMR.-Spektren, sowie Herrn Dr. H. Wagner, Mikroanalytisches Labor der J. R. Geigy AG, Basel, für die Durchführung einer Ultramikroanalyse.

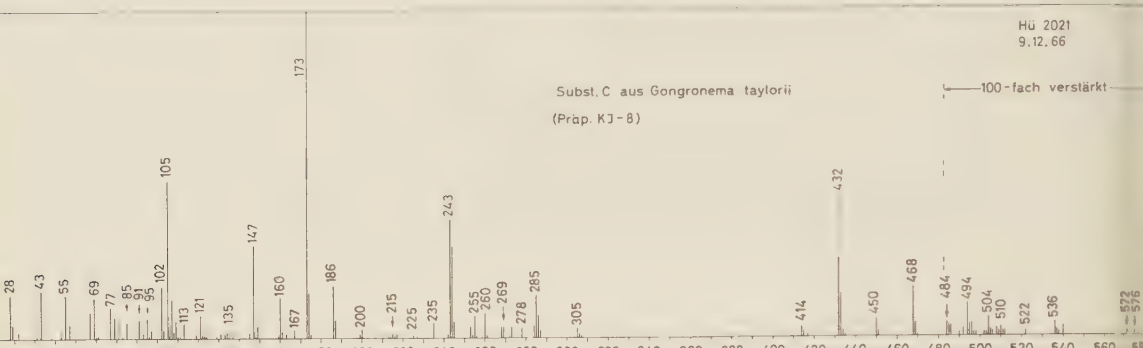


Fig. 20 *Massenspektrum von Subst. C*[36]*), Präp. KJ 8, Smp. 282–290°.*
Das Spektrum ist nicht ohne weiteres interpretierbar (mehrfache Abspaltung von 18 feststellbar).

Experimenteller Teil

Alle Smp. wurden auf dem Kofler-Block bestimmt und sind korrigiert. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Ausschütteln mit Chf (oder anderem Lösungsmittel, soweit vermerkt), Waschen mit Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen im Vakuum bei 40–70° Badtemperatur. Adsorptionschromatographie nach dem Durchlaufverfahren [32] an Kieselgel («Merck», Korngrösse 0,05–0,20 mm), Kedde-Reaktion [5], Xanthydrol-Reaktion [7] und die Prüfung auf 2-Hydroxyzucker [4b] [10] nach früheren Angaben. Verhältniszahlen bei Lösungsmittelgemischen geben Volumenverhältnisse.

Abkürzungen: AcOH = Eisessig, Ac_2O = Acetanhydrid, Ae = Diäthyläther, Alk = Äthanol, An = Aceton, Be = Benzol, Bu = *n*-Butanol, Chf = Chloroform, Cy = Cyclohexan, DC = Dünnschichtchromatogramm(e) und Dünnschichtchromatographie, Eg = Äthylacetat, Extr. = Extrakt, Fr. = Fraktion(en), Me = Methanol, Mefo = Methylformiat, Mek = Butanon, ML = eingedampfte Mutterlauge(n), n.u. = nicht weiter untersucht, PC = Papierchromatogramm(e) und Papierchromatographie, Pe = Petroläther Sdp. 45–55°, Pn = *n*-Pentan, Py = Pyridin, To = Toluol, W = Wasser.

Nachweis der Säuren (speziell Benzoesäure und Zimtsäure) im DC. 7 g Kieselgel G (nach Stahl für Dünnschichtchromatographie) wurden mit 1% Zn-Silikat K5 grün/1 M (Leuchtstoffwerke GmbH, Heidelberg), 0,5 ml 0,1 N H_2SO_4 und 5 ml Me homogenisiert, auf Glasplatten gestrichen und bei 130° getrocknet. 0,005–0,05 mg des zu untersuchenden Säuregemisches wurden aufgetragen und aufsteigend im System Pe-Ae-(1:1) entwickelt. Nach Trocknung bei 20° wurde unter der UV.-Lampe betrachtet. Ausser aromatischen lassen sich auch viele aliphatische Säuren dabei erkennen.

Extraktion der Wurzeln und Vortrennung des Extraktes. – 500 g getrocknete Wurzeln wurden in der Schlagmühle gepulvert, in 2-l-Glasflasche mit 1400 ml W vermischt, mit 20 ml To versetzt und 48 Std. im Dunkeln unter CO_2 verschlossen stehengelassen. Hierauf wurde mit 1400 ml 96-proz. Alk versetzt, unter zeitweiligem Schütteln 30 min auf 60° erhitzt und durch eine Schicht Kieselgur (Celite 535) abgenutscht. Das verbleibende Pulver wurde noch je zweimal mit je 1200 ml 50-proz., 60-proz., 80-proz. und 96-proz. Alk je 30 min bei 60° extrahiert. Zum Schluss wurde es in der Presse noch abgepresst. Es war dann nicht mehr bitter und wurde verworfen. Die vereinigten Auszüge wurden im Vakuum bei 40° auf 400 ml eingeengt, mit 400 ml Alk versetzt

und nach früherer Vorschrift [4] mit $Pb(OH)_2$ gereinigt. Das Filtrat wurde bei pH = 7 im Vakuum bei 40° auf 400 ml eingeengt, wobei ein harziger Niederschlag ausfiel, der in Ae nicht löslich war. Daher wurde direkt fünfmal mit je 500 ml Chf ausgeschüttelt, wobei die Fällung in Lösung ging. Anschliessend wurde noch fünfmal mit je 500 ml Chf-Alk-(2:1) und nach Halbsättigung der Wasserphase mit Na_2SO_4 noch fünfmal mit je 500 ml Chf-Alk-(3:2) ausgeschüttelt. Die zwei erstgenannten Extrakte wurden im Gegenstrom mit W, 2N Sodalösung, W und halbgesättigter Na_2SO_4-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft (Vakuum). Der Chf-Alk-(3:2)-Extrakt wurde nur mit halbgesättigter Na_2SO_4-Lösung, sowie mit 2N Sodalösung, die mit Na_2SO_4 kalt gesättigt worden war, gewaschen. Es resultierten 31,61 g roher Chf-Extrakt, sowie die in Tabelle 1 genannten Mengen der zwei weiteren Extrakte.

Entfettung des rohen Chf-Extraktes. 31,61 g roher Chf-Extr. wurden in 150 ml 80-proz. Me gelöst und viermal mit je 200 ml Pe ausgeschüttelt. Die Pe-Auszüge wurden noch zweimal mit je 30 ml 80-proz. Me gewaschen. Eindampfen der Me-W-Phasen gab 28,78 g entfetteten Chf-Extr. Die Pe-Phasen gaben 1,16 g Pe-Extr. (n.u.).

Direkte Trennung der Esterglykoside. – 5,99 g Chf-Extr. wurden nach DUNCAN [8] an 2,1 kg Kieselgel (Säule 140 cm lang und 6 cm Durchmesser) im System Mek-Eg-(1:1) vorgetrennt, wobei nach einem Vorlauf (3 l) 60 Fr. à 200 ml aufgefangen wurden. Jede Fr. wurde eingedampft, der Rückstand gewogen und im DC geprüft. Fr. die im DC gleiche Zusammensetzung zeigten wurden in 11 Gruppen zusammengefasst, vgl. Tabelle 8.

Tabelle 8. *Chromatographie von 5,99 g Chf-Extr. an 2,1 kg Kieselgel nach* DUNCAN

Fr.-Nr.	Menge in mg	Gruppe	Habitus	Xanthydrol-Reaktion	Weitere Verarbeitung
Vorlauf	977	1	braunes Öl	(+)	Chromatographie Tab. 9
1	647	2	braunes Harz	+ +	Chromatographie Tab. 10
2	670	3	braunes Harz	+ +	Chromatographie Tab. 10
3	611	4	braunes Harz	+ +	kompliziertes Gemisch; n.u.
4–5	1229	5	fast farbl. Schaum	+ +	Chromatographie Tab. 10
6	472	6	fast farbl. Schaum	+ +	kompliziertes Gemisch; n.u.
7	490	7	braunes Harz	+ +	Chromatographie Tab. 10
8–11	767	8	brauner Schaum	(+)	Chromatographie Tab. 10
12–17	551	9	brauner Schaum	(+)	kompliziertes Gemisch
18–28	391	10	brauner Schaum	(+)	Chromatographie Tab. 10
29–60	713	11	rotbrauner Schaum	(±)	Chromatographie Tab. 10
Total	7518				

Die Gruppen 1, 2, 3, 5, 7, 8, 10 und 11 von Tab. 8 wurden einzeln an Kieselgel chromatographiert (Tab. 9 und 10), wobei 8 Konzentrate (α, β, γ, δ, ε, ζ, η und ϑ) gewonnen werden konnten. Hier wird nur der Verlauf der Trennung von Gruppe 1 ausführlich angegeben (vgl. Tab. 9), der die komplexe Natur illustriert.

Die Trennung der Gruppen 2, 3, 5, 7, 8, 10 und 11 erfolgte gleich. Der Verlauf ist in Tabelle 10 zusammengefasst. Alle Xanthydrol-positiven Fraktionen wurden im DC geprüft. Die mit griechischen Buchstaben bezeichneten Anteile stellen die 8 genannten Konzentrate dar. Wie ersichtlich, handelt es sich um relativ kleine Mengen, die in dieser Weise in einigermassen einheitlicher Form gewonnen werden konnten.

Weitere Reinigung der Konzentrate α–ϑ von Tab. 9 und 10. – Konzentrat α. Das mit α bezeichnete Material von Tab. 9 war nach DC identisch mit demjenigen von Tab. 10. Das vereinigte Material (170,5 mg) wurde an 60 g Kieselgel im System Eg-Cy-(9:1) chromatographiert. Es wurden 35 Fr. à 20 ml abgetrennt. Insgesamt wurden dabei 140,5 mg Material eluiert. Fr. 14 enthielt farbloses, nach DC einheitliches Material, das als *Glykosid 1* bezeichnet wurde.

Konzentrat β. Das Material (57 mg) wurde an 60 g Kieselgel wie oben chromatographiert, wobei 25 Fr. à 20 ml abgetrennt wurden. Total liessen sich dabei 52,5 mg eluieren. Fr. 10 lieferte 10,5 mg farblosen Schaum der im DC nur *einen* Fleck gab und als *Glykosid 2* bezeichnet wurde.

Tabelle 9. *Chromatographie von 977 mg der Gruppe 1 von Tabelle 8 an 50 g Kieselgel*

Fr.-Nr.	Eluiermittel Fr. à 50 ml	Eindampfrückstand			Weitere Verarbeitung
		Menge in mg	Habitus	Xanthydrol-Reaktion	
1	Pe	76,5	gelbes Öl, Krist.	–	n.u.
2	Be-Pe-(1:1)	5,5	gelbes Öl	–	n.u.
3	Be-Pe-(1:1)	284,0	gelbes Öl	–	n.u.
4	Be-Pe-(1:1)	86,0	gelbes Öl	–	n.u.
5	Be	285,2	gelbes Öl	–	n.u.
6	Be-Chf-(9:1)	102,0	gelbes Öl	–	n.u.
7	Be-Chf-(4:1)	26,5	gelbes Öl	–	n.u.
8	Be-Chf-(3:2)	6,0	gelbes Öl	–	n.u.
9	Be-Chf-(1:1)	1,0	gelbes Harz	–	n.u.
10	Chf	4,5	gelbes Harz	–	n.u.
11	Chf-Me-(99:1)	31,0	braunes Harz	–	n.u.
12	Chf-Me-(98:2)	14,0	braunes Harz	–	n.u.
13	Chf-Me-(95:5)	28,5	gelber Schaum	(+)	Konzentrat α
14	Chf-Me-(9:1)	105,0	gelber Schaum	(+)	Gemisch
15	Chf Me-(4:1)	7,0	braunes Harz	–	n.u.
16	Chf-Me-(4:1)	3,0	braunes Harz	–	n.u.
17	Chf-Me-(3:2)	2,5	braunes Harz	–	n.u.
18	Chf-Me-(2:3)	24,0	braunes Harz	–	n.u.

Konzentrat γ, (16,8 mg) war nach DC mit Glykosid 1 identisch und wurde nicht weiter gereinigt.

Konzentrat δ. Dieses Material (461 mg) gab im DC nur einen, gut umgrenzten Fleck. Es wurde als *Glykosid 3* bezeichnet. Eine Probe (50 mg) wurde an 20 g Kieselgel chromatographiert, wobei keine merkliche Auftrennung erzielt werden konnte.

Konzentrat ε. Die aus den Gruppen 8 und 10 erhaltenen Konzentrate waren nach DC einheitlich und identisch, sie wurden vereinigt und als *Glykosid 6* bezeichnet (19,5 mg).

Konzentrat ζ. Das Material gab im DC nur *einen* Fleck und wurde als *Glykosid 7* bezeichnet (5 mg).

Konzentrat η. Das aus Gruppe 8 erhaltene Konzentrat (46 mg) wurde zuerst als einheitlich angesehen. Gleiches Material (139 mg) konnte noch aus den Fr. 12–17 von Tab. 8 erhalten werden. Später zeigte es sich sowohl im DC wie bei der chemischen Untersuchung und sauren Hydrolyse, dass ein Gemisch von mindestens 2 verschiedenen Glykosiden vorlag. Eine Trennung erfolgte nicht.

Konzentrat ϑ. Das Material (15,4 mg) gab im DC nur *einen* Fleck und wurde als *Glykosid 4* bezeichnet.

Milde saure Hydrolyse [9]. – 10,208 g gereinigter Chf-Extr. (entspr. 177 g Wurzeln) wurden in 170 ml Me gelöst, mit 170 ml wässeriger 0,1 N H_2SO_4 versetzt und 30 min unter Rückfluss gekocht. Beim Entfernen des Me im Vakuum fiel ein amorpher Niederschlag aus, der nach halbstündigem Stehen bei 0° abgenutscht, mehrmals mit W gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde (4,007 g Geningemisch I). Filtrat und Waschwässer wurden zur Hydrolyse von Methylglykosiden 1 Std. auf 60° erwärmt und nach Erkalten je viermal mit Chf und Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Waschen wie bei erster Extraktion usw. gab 1,556 g Geningemisch II und 1,187 g Geningemisch III. Die saure wässerige Phase und das erste Waschwasser wurden mit frisch bereitetem $BaCO_3$ heiss neutralisiert und filtriert. Das Filtrat gab beim Eindampfen im Vakuum 1,91 g rohen Zuckersirup. – Ein Vorversuch mit 1,0 g gab ein analoges Resultat (vgl. Tab. 3).

Orientierende Prüfung des Zuckersirups. Im PC zeigte der rohe Zuckersirup 5 Flecke (vgl. Theoret. Teil). Die 188 mg roher Zuckersirup aus Vorversuch wurden mehrmals mit abs. Ae ausgerieben, wobei 161,5 mg in Lösung gingen. Der ätherlösliche Teil gab bei der Destillation im Molekularkolben bei 0,01 Torr und 130° Badtemp. 149 mg fast farbloses Destillat und ca. 5 mg kohligen Rückstand. Das Destillat gab im PC dieselben Flecke wie der rohe Sirup und kristallisierte auch nach einjährigem Stehen nicht.

Tabelle 10. *Trennung der Gruppen 2, 3, 5, 7, 8, 10 und 11 von Tabelle 8*

Nummer der Gruppe. Darunter eingesetzte Menge, darunter Menge Eluat in mg, die mit dem links angegebenen Lösungsmittel erhalten wurde. Daneben Xanthydrol-Reaktion sowie Bezeichnung der Konzentrate (α ϑ), die für die weitere Verarbeitung verwendet wurden.

Eingesetzte Menge in mg	Gruppe 2 647			Gruppe 3 670			Gruppe 5 1229			Gruppe 7 490			Gruppe 8 767			Gruppe 10 371			Gruppe 11 713		
Eluiermittel	Menge	X [41]	K [42]	Menge	X	K	Menge	X	K	Menge	X	K	Menge	X	K	Menge	X	K	Menge	X	K
Chf	142	–		233	–		113	–		98	–		191	–		–	–		125,5	–	
Chf	76	–		43,3	–		3	–		113,5	–		52,5	–		10,5	–		54,5	–	
Chf	12,5	–		0,3	–					0			27,5	–		18	–		4	–	
Chf-Me-(99:1)	0,5	–		0,4	–		10,5	–		3,5	–		1,5	–		4	–		29	–	
Chf-Me-(98:2)	1,5	–		1	–		1,5	–		0,5	–		0,5	–		5,5	–		16	–	
Chf-Me-(98:2)	57	+	β	2	–		409,5	+		10	–		111	+		7	–		8,5	–	
Chf-Me-(98:2)	297	+		16,8	+	γ	461	+	δ	142	+	α	250	+		5	+		5	–	
Chf-Me-(98:2)	25,5	+					50,5	+		111	+		101,5	+							
Chf-Me-(98:2)	0,5	–								18,5	+										
Chf-Me-(98:2)										7	+										
Chf-Me-(95:5)	0,3	–		188,8	+		29,5	+		2,5	–		52	+		40	+		17	–	
Chf-Me-(95:5)				192	+		26	+		2	–		46	+	η	84,5	+		261,5	+	
Chf-Me-(95:5)				15,4	+	ϑ										17,5	+		82	+	
Chf-Me-(95:5)				1	–														35	+	
Chf-Me-(9:1)	0,5	–		0			1	–		0			18,5	+		15	+	ε	16,5	+	
Chf-Me-(9:1)													4,5	+	ε	5,5	–		25	+	
Chf-Me-(4:1)	0,5	–		0,4	–		0,5	–		1	–		1,5	–		2,5	–		5	+	ζ
Chf-Me-(4:1)													0,5	–							
Chf-Me-(3:2)																			2,5	–	
Chf-Me-(1:1)	1,5	–		2	–		5			0			3	–		2	–		6	–	
Chf-Me-(1:1)	16,5	–		11,5	–														9	–	

[41]) X = Xanthydrol-Reaktion [7].
[42]) Bezeichnung des Konzentrats, das für die weitere Verarbeitung verwendet wurde.

Besser gelang die Trennung an Kieselgel im System Mefo-Cy-(9:1) bei 12°, vgl. Tab. 12. Dazu dienten 62 mg rohe ML der Fr. 77–87 sowie 30 mg regeneriertes Gemisch aus obiger Verteilungschromatographie.

Die Fr. 18–110 lieferten beim Erwärmen im Molekularkolben bei 0,01 Torr und 100° noch 15 mg Destillat (rohe Subst. H), daraus aus An-Ae noch 8 mg reine Kristalle, Smp. 130,5–131,5°. Der Kolbenrückstand enthielt vor allem Subst. F, kristallisierte aber nicht.

Methanolyse des Glykosidgemischs mit Isolierung von Subst. F sowie weiteren Mengen der Subst. E und H. 2 g Chf-Extr. wurden mit 30 ml 0,1 N HCl (trockenes Gas) in Me 30 min unter Rückfluss gekocht und dann 2 Std mit $PbCO_3$ geschüttelt bis neutral. Filtration und Eindampfen gab 1,97 g Rückstand der viel E enthielt. Eine Trennung auf dieser Stufe misslang aber. Daher wurde das gesamte Gemisch durch Kochen mit KOH in Me (wie oben) verseift. Nach Zusatz von W und Entfernung des Me im Vakuum wurde mit Chf-Ae-(1:3), Chf und Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Die Chf-Ae-(1:3)-Auszüge (311 mg) wurden an 20 g Kieselgel chromatographiert. Fr. 5 (48,5 mg, eluiert mit Chf-Me-(98:2)) enthielt fast nur E und gab aus An-Ae 17 mg reine Kristalle. Fr. 6 (88 mg, eluiert mit Chf-Me-(9:1)) enthielt F, G, (D), (E). Sie wurden im Molekularkolben bei 0,01 Torr auf 100° erwärmt. Der verbliebene Rückstand gab aus An-Ae 27 mg rohe Subst. F. Nach Umkristallisieren 12 mg farblose Nadeln, Smp. 254–256°.

Die Hauptmenge von Subst. E und H war in den Chf- und Chf-Alk-(2:1)-Extrakten anwesend. Die Trennung gelang durch Chromatographie an Kieselgel in den Systemen Chf-Me-(95:5) sowie Eg-Cy-(9:1), sowie Sublimation im Vakuum.

Beschreibung der isolierten Stoffe. – DC und PC vgl. Fig. 3–7; Farbreaktionen Tab. 5 und 6.

Die 6 Glykoside 1, 2, 3, 4, 6 und 7 lagen in Form farbloser amorpher Präparate vor, die nur durch DC (Fig. 3), Farbreaktionen, UV.-Spektren, sowie DC und PC der Spaltstücke nach milder saurer und alkalischer Hydrolyse charakterisiert sind.

Subst. A_1 (Präp. KJ-7) = Mono-O-benzoyl-tayloron (**5**). Aus Eg-Cy farblose Kristallkörner, Smp. 285–290° (Zers.), $[\alpha]_D^{27} = -22{,}0° \pm 2°$ ($c = 0{,}91$ in Me). UV.-Spektrum: Fig. 8, IR.-Spektrum: Fig. 10; Massenspektrum: Fig. 15. Alkalische Verseifung im Mikromaßstab gab Tayloron (nur nach PC und DC).

Subst. C (Präp. KJ-8), Struktur nicht aufgeklärt. Aus Eg-Cy farblose Nadeln, Smp. 285–290° (Zers.), $[\alpha]_D^{27} = -89{,}6° \pm 3°$ ($c = 0{,}87$ in Me). UV.-Spektrum: Fig. 8; IR.-Spektrum: Fig. 12; Massenspektrum: Fig. 20. Alkalische Verseifung im Mikromaßstab lieferte einen Stoff, der im PC und DC eine ähnliche Laufstrecke zeigte wie Tayloron (Subst. D), neben scheinbar unverändertem Ausgangsmaterial.

Subst. D (Präp. KJ-5) = Tayloron (**3**). Aus Me-Ae farblose Plättchen, Smp. 195–200°, $[\alpha]_D^{26} = +40{,}6° \pm 2°$ ($c = 0{,}96$ in Me). UV.-Spektrum: Fig. 8; IR.-Spektrum: Fig. 11; Massenspektrum: Fig. 16; ORD-Daten vgl. [15]. Trocknung zur Analyse 12 Std. bei 0,01 Torr und 120° (Schweinchen) gab keinen Gewichtsverlust.

$C_{21}H_{34}O_6$ (382,48) Ber. C 65,94 H 8,96% Gef. C 66,42 H 9,07%

Di-O-acetyl-tayloron (**4**) (*Präp. KJ-14*). 19 mg Tayloron wurden mit 0,66 ml abs. Py und 0,54 ml Ac_2O 48 Std. auf 37° erwärmt. Die übliche Aufarbeitung mit Chf-Ae-(1:3) gab 25 mg neutrales Rohprodukt. Aus Chf-Pe 22 mg farblose Prismen, Smp. 162–164°, $[\alpha]_D^{23} = +12{,}3° \pm 2°$ ($c = 1{,}09$ in Me). NMR.-Spektrum vgl. [15].

Reduktion von Di-O-acetyl-tayloron mit $NaBH_4$. 25 mg Di-O-acetyl-tayloron (regeneriert von NMR.-Spektrum) wurden in 5 ml 80-proz. Alk mit 50 mg $NaBH_4$ in 5 ml 80-proz. Alk 4 Std. bei 0° stehengelassen. Dann wurde mit 2 Tropfen 2 N NaOH versetzt, zum Sieden erhitzt, mit AcOH leicht angesäuert und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in Me gelöst, mit 2 Tropfen Eisessig versetzt und im Vakuum eingedampft. Dies wurde zur Vertreibung von $B(OH)_3$ noch mehrmals wiederholt. Zum Schluss wurde in 2 ml W gelöst und mehrmals mit Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Die mit wenig W gewaschenen Auszüge gaben beim Eindampfen im Vakuum 23 mg neutrales Rohprodukt. Dieses wurde mit 0,3 ml abs. Py und 0,2 ml Ac_2O 36 Std. auf 40° erwärmt. Die übliche Aufarbeitung mit Chf-Ae-(1:3) gab 23 mg farblosen Schaum. Aus An-Ae 15 mg farblose Nadeln, Smp. 240–246°, $[\alpha]_D^{24} = +17{,}8° \pm 3°$ ($c = 0{,}56$ in Me). Nach Mischprobe, DC, PC und IR.-Spektrum identisch mit authentischem *Tri-O-acetyl-5α-dihydrosarcostin* (**2**). Die ML zeigte im PC noch einen schwachen, nahe liegenden Fleck.

Subst. E (*Präp. KJ-6*) = (+)-*Methyl-pachybiopyranosid* (**8**). Aus Ae-Pn farblose Nadeln, Smp. 130–131°, sublimiert unzersetzt bei 0,01 Torr und 100–110° Badtemperatur, $[\alpha]_D^{27} = +77{,}2°$ ± 2° (*c* = 0,9 in Me). UV.-Spektrum zeigte keine selektive Absorption; IR.-Spektrum vgl. Fig. 13, Massenspektrum: Fig. 17. Energische saure Hydrolyse mit KILIANI-Mischung [4b] [1] gab 3-O-Methyl-6-desoxyallose (DC, PC und Papierelektrophorese [27] [25]); milde saure Hydrolyse siehe unten. Zur Analyse wurde nochmals im Vakuum sublimiert.

$C_{15}H_{28}O_8$ (336,37) Ber. C 53,56 H 8,39 3-OCH_3 27,67% Gef. C 53,64 H 8,32 3-OCH_3 27,53%

Di-O-acetyl-(+)-methyl-pachybiopyranosid (**9**), (*Präp. KJ-9*). 30 mg (+)-Methyl-pachybiopyranosid wurden in 1 ml abs. Py und 0,8 ml Ac_2O 48 Std. auf 37° erwärmt. Die übliche Aufarbeitung mit Chf-Ae-(1:3) gab 30 mg neutrales Rohprodukt. Sublimation bei 0,01 Torr und 70–80° Badtemp. gab 27 mg Sublimat. Aus Be-Pe farblose Körner vom Smp. 108–110°, $[\alpha]_D^{23} = +62{,}7°$ ± 2° (*c* = 0,96 in Me). Das NMR.-Spektrum (R 140, Nr. 898) in $CDCl_3$ zeigte u.a. Signale bei δ = 1,167, 1,219, 1,27, 1,317 (entspr. zwei –CH–CH_3), 2,10 (zwei –O–CO–CH_3 gemeinsam), 3,31, 3,41, 3,49 ppm (entspr. drei –OCH_3). – Zur Analyse wurde nochmals sublimiert.

$C_{19}H_{32}O_{10}$ (420,45) Ber. C 54,27 H 7,67% Gef. C 54,76 H 7,80%

Krist. Pachybiose (**7**), (*Präp. KJ-11*). 56 mg (+)-Methyl-pachybiopyranosid (Subst. E) wurden mit 5 ml 0,05 N wässeriger H_2SO_4 1 Std. auf 60° erhitzt. Da sich die Substanz dabei anfangs nicht löste, wurde 0,5 ml Tetrahydrofuran zugesetzt. Nach PC war das Ausgangsmaterial nach der angegebenen Zeit verschwunden. Es wurde mit frisch gefälltem reinem $BaCO_3$ heiss neutralisiert, filtriert und das Filtrat im Vakuum mit einer Spur reinem $BaCO_3$ eingedampft. Der Rückstand wurde in An aufgenommen, filtriert und das Filtrat im Molekularkolben bei 0,01 Torr und 110–120° destilliert. Das farblose Destillat (46 mg) gab aus An-Ae-Pe 39 mg farblose Nadeln, Smp. 159–161°, $[\alpha]_D^{21} = -6{,}7°$ (nach ca. 10 min) → −9,3° ± 2° (*c* = 1,10 in W; Endwert, nach 3 Std. und weiter konstant).

$C_{14}H_{26}O_8$ (322,35) Ber. C 52,16 H 8,13 2-OCH_3 19,24%
Gef. ,, 52,36 ,, 8,25 ,, 19,72%

Pachybionsäurelacton (**6**) (*Präp. KJ-12*) *aus krist. Pachybiose* (**7**). 25 mg krist. Pachybiose wurden in 0,43 ml W mit 11,5 mm^3 Brom nach früherer Vorschrift [37] oxydiert. Das rohe Lacton (23 mg) gab im Molekularkolben bei 0,01 Torr bis 160° 19,5 mg farbloses Destillat und 2 mg kohligen Rückstand. Das Destillat gab aus Me-Ae 11 mg farblose Nadeln, Smp. 186–187°, $[\alpha]_D^{25} = +55{,}4° \pm 3°$ (*c* = 0,71 in Chf). Nach Mischprobe, DC und PC identisch mit dem früher als Thevetosidocymaronsäurelacton bezeichneten Präparat [11]. Kein Gewichtsverlust bei Trocknung.

$C_{14}H_{24}O_8$ (320,33) Ber. C 52,49 H 7,55% Gef. C 52,57 H 7,44%

Bereitung der zwei Methylglykoside der Pachybiose im Mikromaßstab. – a) 1 mg Pachybiose (**7**) wurde in 0,1 ml 0,75-proz. HCl (trockenes Gas) in Me gelöst und 1 Std. bei 20° stehengelassen. Dann wurde mit $PbCO_3$ neutralisiert, filtriert und eingedampft. Der Rückstand zeigte im PC nur die Flecke von E (stärker) und H (schwächer), entwickelt mit $SbCl_3$.

b) 1 mg Pachybiose (**7**) wurde mit 0,5 ml 0,05 N H_2SO_4 in 50-proz. Me 30 min gekocht. Neutralisation mit $BaCO_3$, Filtration und Eindampfen in Gegenwart von wenig frischem $BaCO_3$ gab ca. 1 mg Sirup; dieser zeigte im PC wiederum die Flecke E und H mit sehr wenig Ausgangsmaterial.

Subst. F (*Präp. KJ-13*), *Struktur nicht aufgeklärt.* Aus An-Eg farblose Nadeln, Smp. 254–256°, $[\alpha]_D^{23} = +8{,}9° \pm 3°$ (*c* = 0,79 in Me). IR.-Spektrum vgl. Fig. 14, Massenspektrum: Fig. 19. Nach Kochen mit 0,1 N H_2SO_4 wurden im PC neben Ausgangsmaterial zwei langsamer laufende Flecke erhalten (Laufstrecken ähnlich wie Sarcostin und 5α-Dihydrosarcostin). Acetylierung gab kein einheitliches Produkt. Zur Ultramikroanalyse wurde 16 Std. im Exsiccator über $CaCl_2$ getrocknet.

$C_{23}H_{36}O_7$ (424,52) Ber. C 65,07 H 8,55% Gef. C 64,41 H 8,90% [43])

Subst. G (*Präp. KJ-3*) = *5α-Dihydrosarcostin* (**1**). Aus Me-Eg oder Me-Ae farblose Nadeln oder oktaedrische Kristalle, Smp. 269–270°, $[\alpha]_D^{26} = +50{,}3° \pm 2°$ (*c* = 1,39 in Me). Das UV.-Spektrum zeigte keine selektive Absorption. IR.-Spektrum vgl. Fig. 9; Massenspektrum vgl. [29]. Nach Mischprobe, PC, DC und IR.-Spektrum identisch mit authentischem Material [23].

$C_{21}H_{36}O_6$ (384,50) Ber. C 65,60 H 9,44% Gef. C 65,24 H 9,61%

---

[43]) Ausgeführt unter der Leitung von Herrn Dr. H. WAGNER, auf einem PERKIN-ELMER Elemental Analyzer Modell 240, im Mikroanalytischen Laboratorium der J. R. GEIGY AG, Basel.

Curriculum Vitae

KNUT ALFRED JAEGGI, von Basel, geboren am 10. Februar 1939 in Basel als Sohn des Paul Albert, Dr. phil., von Basel, und der Clara, geb. Sehn.

Ich besuchte das Humanistische Gymnasium in Basel in den Jahren 1949–1957 und erhielt dort das Maturitätszeugnis. Anschliessend studierte ich an der Universität Basel bis im Winter 1963.

Meine Ausbildung verdanke ich den folgenden Herren Professoren und Dozenten: P. Baertschi, P. Bearth, M. Brenner, P. Buchner, H. Dahn, H. Erlenmeyer, S. Fallab, M. Geiger, C. Grob, F. Grün, P. Huber, W. Kuhn, H. Labhart, E. Miescher, T. Reichstein, Ch. Tamm, E. Wenk, R. Wizinger.

Meine Dissertation entstand unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. T. Reichstein.

Die Prüfung im Nebenfach habe ich abgelegt in den Fächern Botanik, Mineralogie und Physikalische Chemie.